

#2

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

24.08.00

8/3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 8月27日

REC'D 13 OCT 2000

WIPO

PCT

出願番号  
Application Number:

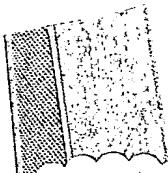
平成11年特許願第242133号

出願人  
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

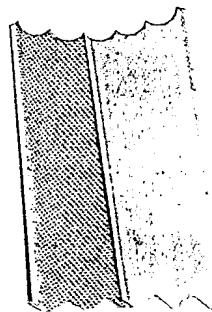
JP 00/05729

4



**PRIORITY  
DOCUMENT**

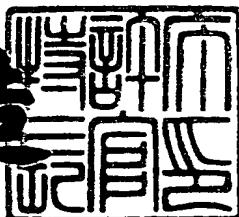
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年 9月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3078674

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2033710097  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 8/00

---

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造法  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内  
【氏名】 菅原 靖  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内  
【氏名】 行天 久朗  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内  
【氏名】 内田 誠  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内  
【氏名】 安本 栄一  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内  
【氏名】 神原 輝壽  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内  
【氏名】 森田 純司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性電極基材および前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層からなり、前記多孔質触媒層または前記多孔質導電性電極基材の撥水性が、ガスの流路の入口から出口にかけて連続的に増加している高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性電極基材、前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層および多孔質導電性電極基材と多孔質触媒層との間に介在する導電性微粒子層からなり、前記導電性微粒子層の撥水性が、ガスの流路の入口から出口にかけて連続的に増加している高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性電極基材および前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層からなり、前記多孔質触媒層の撥水性が、高分子電解質膜から多孔質導電性電極基材に向かう方向に連続的に増加している高分子電解質型燃料電池。

【請求項4】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性電極基材、前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層および多孔質導電性電極基材と多孔質触媒層との間に介在する導電性微粒子層からなり、前記導電性微粒子層の撥水性が、高分子電解質膜から多孔質導電性電極基材に向かう方向に連続的に増加している高分子電解質型燃料電池。

【請求項5】 任意の速度で2次元的に走査可能なスプレーノズルから撥水剤の分散液を単独でまたは触媒粒子もしくは導電性微粒子の分散液とともに高分子電解質膜、多孔質触媒層、導電性微粒子層または多孔質導電性電極基材上にスプレー塗布する工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

高分子電解質型燃料電池の電極としては、一般に、貴金属を担持した炭素微粉末を多孔質導電性電極基材上に配したもののが用いられる。これらの電極は、貴金属を担持した炭素微粉末をイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を用いてインク化し、これをスクリーン印刷法や転写法を用いて基材上に配することで形成されるのが一般的である。これとは別に電極触媒粉末をスラリー化して、樹脂製のシート上にドクターブレード法等を用いて配し、電極をシート化して用いる方法もある。

これらの電極では、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）を担持した炭素粉末等をインク中に混合して、電極の撥水性を高めて用いることが多い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

電極面内の電流分布などによる特性の低下を低減するためには、電極の面方向またはガスの拡散方向において、電極の撥水性の構成を変えることが有効である。特に、電極の供給ガス流路の出口付近では、入り口付近に比べて供給ガスの圧力が低下し、相対湿度が低下して乾燥する傾向があり、入口から出口にかけて高分子電解質膜－電極接合体内部の保水性を高くすることが好ましい。

しかし、従来のスクリーン印刷法、ドクターブレード法などによる電極の製造方法では、面方向において電極の構成を変化させることができず、また、厚み方向においても重ね塗りの必要があり、製造工程が複雑になるという問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性

電極基材および前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層からなり、前記多孔質触媒層または前記多孔質導電性電極基材の撥水性が、ガスの流路の入口から出口にかけて連続的に増加している高分子電解質型燃料電池、および前記電極が、多孔質導電性電極基材、前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層および多孔質導電性電極基材と多孔質触媒層との間に介在する導電性微粒子層からなり、前記導電性微粒子層の撥水性が、ガスの流路の入口から出口にかけて連続的に増加している高分子電解質型燃料電池に関する。

#### 【0005】

本発明は、さらに、高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性電極基材および前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層からなり、前記多孔質触媒層の撥水性が、高分子電解質膜から多孔質導電性電極基材に向かう方向に連続的に増加している高分子電解質型燃料電池、および前記電極が、多孔質導電性電極基材、前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層および多孔質導電性電極基材と多孔質触媒層との間に介在する導電性微粒子層からなり、前記導電性微粒子層の撥水性が、高分子電解質膜から多孔質導電性電極基材に向かう方向に連続的に増加している高分子電解質型燃料電池に関する。

#### 【0006】

また、本発明は、任意の速度で2次元的に走査可能なスプレーノズルから撥水剤の分散液を単独でまたは触媒粒子もしくは導電性微粒子の分散液とともに高分子電解質膜、多孔質触媒層、導電性微粒子層または多孔質導電性電極基材上にスプレー塗布する工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造法に関する。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備する。前記電極は、多孔質導電性電極基材およびその基材と高分子電解質膜との間に形成された多孔質触媒層を具備し、多孔質導電性電極基材と多孔質触媒層との間にガス拡散層として導電性微粒子層が配されている場合もある。

## 【0008】

本発明に係る多孔質触媒層、多孔質導電性電極基材または導電性微粒子層の撥水性は、ガスの流路の入口から出口にかけて連続的に増加している。このような構成にすることにより、供給ガスの流路の入口から出口に向かうにしたがい、高分子電解質膜-電極接合体内部の保水性が次第に向上し、供給ガスの圧力低下による出口付近の乾燥が緩和され、電極面内の水分分布が均一化され、電極性能が向上する。例えば多孔質導電性電極基材の撥水性をガスの流路の入口から出口にかけて連続的に増加させると、出口付近では電極中の水分の蒸発が妨げられ、内部抵抗の上昇が抑制される。

## 【0009】

また、本発明に係る別の多孔質触媒層または導電性微粒子層の撥水性は、高分子電解質膜から多孔質導電性電極基材に向かう方向（ガスの拡散方向の逆方向）に連続的に増加している。このような構成にすることにより、電極反応における生成水を高分子電解質膜-電極接合体内部に保持する能力を高めることができる。

## 【0010】

前記のようにガスの流路に沿った方向またはガスの拡散方向の逆方向に傾斜のある撥水性は、任意の速度で2次元的に走査可能なスプレーノズルから撥水剤の分散液を単独でまたは触媒粒子もしくは導電性微粒子とともに被付着面である高分子電解質膜、多孔質触媒層、導電性微粒子層または多孔質導電性電極基材上にスプレー塗布する工程により実現することができる。

前記工程によれば、被付着面上に各分散液が付着する前に溶剤の大部分を蒸発させることができ、被付着面を溶剤で膨潤させることができない。

## 【0011】

前記工程では、スプレーノズルが任意の速度で2次元的に走査可能である。そのため走査速度を連続的に増加あるいは減少させ、かつ、スプレーノズルから撥水剤の分散液を多孔質触媒層、多孔質導電性電極基材または導電性微粒子層上にスプレー塗布しながら、スプレーノズルをガスの流路の入口から出口または出口から入口にかけて走査させることができる。このときスプレーノズルの走査速度

が小さいほど、スプレー塗布により付着する単位面積あたりの撥水剤の量が多くなる。

#### 【0012】

また、触媒粒子または導電性微粒子の分散液を噴射させるスプレーノズルと撥水剤の分散液を噴射させるスプレーノズルとを近傍に配し、一定速度で同時にガスの流路の入口から出口または出口から入口にかけて走査させることもできる。このとき触媒粒子または導電性微粒子の分散液の噴射速度を一定に保ち、撥水剤の分散液の噴射速度のみを連続的に増加または減少させながら前記2つのスプレーノズルから高分子電解質膜または多孔質導電性電極基材上に同時に各分散液をスプレー塗布すると、撥水剤の噴射速度が大きい走査部分では、スプレー塗布により付着する単位面積あたりの撥水剤の量が多くなる。

#### 【0013】

また、一旦、触媒粒子または導電性微粒子の分散液と撥水剤の分散液とを混合用の容器に送り、混合された分散液を逐次スプレーノズルに送り、スプレーノズルをガスの流路の入口から出口または出口から入口にかけて走査させながらスプレー塗布することもできる。このとき混合された分散液中の撥水剤の含有比率を経時的に変化させると、撥水剤の含有比率が大きい走査部分では、スプレー塗布により付着する単位面積あたりの撥水剤の量が多くなる。

#### 【0014】

従って、前記工程によれば、容易にガスの流路に沿った方向に傾斜のある撥水性を有する多孔質触媒層、多孔質導電性電極基材および導電性微粒子層を作成することができる。

#### 【0015】

さらに、一旦、触媒粒子または導電性微粒子の分散液と撥水剤の分散液とを混合用の容器に送り、混合された分散液を逐次スプレーノズルに送り、スプレーノズルの位置を固定して、高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上にスプレー塗布することもできる。このとき混合された分散液中の撥水剤の含有比率を経時的に変化させると、ガスの拡散方向に傾斜のある撥水性を有する多孔質触媒層や導電性微粒子層を作成することもできる。また、分散液中の撥水剤の含有比

率を毎回変化させて重ね塗りすることでも、そのような多孔質触媒層や導電性微粒子層を作成することができる。

## 【0016】

各分散液をスプレー塗布するときの条件は、溶剤の種類、撥水剤の種類などによって異なるため一概にはいえないが、ノズル孔径0.5~2mm、霧化圧力（ノズルからの噴射圧力）0.5~3kgf/cm<sup>2</sup>、ノズル高さ（ノズルと被付着面との距離）5~30cmであり、吐出された分散液の微粒子の好ましい平均粒子径は10~50μmである。

また、各分散液中の固形分の好ましい含有比率は5~20重量%であり、好ましい粘度は50P以下である。

## 【0017】

前記高分子電解質膜としては、DuPont社製のNafion膜に代表されるパーカルオロスルフロン酸膜、ヘキスト社製の炭化水素系膜などが好ましく用いられ、多孔質導電性電極基材としては、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボン-PTFE複合シート（カーボンとPTFEを練り合わせてシート化したもの）などが好ましく用いられ、撥水剤としては、PTFEなどのフッ素系樹脂が好ましく用いられる。

## 【0018】

前記触媒粒子としては、100~500nmの平均粒子径を有し、貴金属を担持した炭素微粉末が好ましく用いられる。触媒粒子の分散液には、高分子電解質、フッ素系樹脂で撥水処理した炭素微粉末、撥水剤、高分子電解質などを一緒に含有させることもできる。

## 【0019】

導電性微粒子層は、1~10μmの平均粒子径を有する炭素材料、金属材料、炭素-高分子複合材料、金属-高分子複合材料などから構成されることが望ましい。中でも炭素-高分子複合材料としては、フッ素系樹脂を付着させた炭素粉末であることが望ましい。導電性微粒子の分散液には高分子電解質、撥水剤などを一緒に含有させることもできる。

## 【0020】

前記溶剤としては、例えばブタノール、エトキシエタノール、ペンチルアルコール、酢酸ブチル、水などが好ましく用いられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、噴射により気化し易い点などから、特にブタノール、酢酸ブチルが好ましい。

### 【0021】

本発明に用いられる各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータとしては、従来から一般に用いられているものと共に限定なく用いることができる。また、前記電極とセパレータとを積層して得られる高分子電解質型燃料電池の形状等にも特に限定はない。

### 【0022】

#### 【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

#### 《実施例1》

図1に示すようなスプレー塗工装置および多孔質導電性電極基材として膜厚360 μmのカーボンペーパー（東レ製）を用いて、ガスの流路に沿った方向に傾斜のある撥水性を有する多孔質導電性電極基材を調製した。

図1中、容器1にはND-1溶液（ダイキン工業社製のフッ素系樹脂系撥水剤の分散液）が入れられ、攪拌羽根にて常時攪拌される。容器1中の溶液はポンプ2によりスプレーノズル3に圧入される。スプレーノズル3から噴射されなかつた溶液は容器1に循環回収される。スプレーノズル3は2個のアクチュエーターにより任意の速度で2次元的に走査することが可能である。カーボンペーパー4の上には60mm角にカットされたマスキング用の枠5が配置されており、この上をスプレーノズル3が溶液を微粒子化しながら移動する。その際、単電池を組んだ際のガスの流路の出口から入口に向けて走査速度を連続的に増加させながらスプレーノズル3を移動させた。

### 【0023】

このカーボンペーパーの1枚から流路に沿って小片をサンプリングし、重量測定を行ったところ、ガスの流路の入口から出口にかけてフッ素系樹脂のカーボンペーパーに対する添加量が0～50重量%の範囲で連続的に増加していることが

わかった。

#### 【0024】

この後、残留している溶剤や界面活性剤などを除去するために焼成を行った。  
この撥水処理を施したカーボンペーパー上に触媒粒子の分散液をスクリーン印刷して触媒層を形成した。ここでは、100メッシュのスクリーンを用いた。

#### 【0025】

触媒粒子の分散液は、25重量%白金担持カーボン粉末（平均粒子径100～500nm）20g、Nafion溶液（樹脂成分5重量%、米国アルドリッヂ社製）225g、溶剤としてブタノール250gおよび市販の界面活性剤（日本サーファクタント工業製のNP-10）数滴からなる混合物を、ボールミル法により混合して調製した。

#### 【0026】

印刷後、電極を80℃で充分に乾燥させて溶剤を取り除いた後、2枚の電極で高分子電解質膜であるNafion膜（DuPont製のNafion112）を挟み、これを単電池用の電流-電圧特性測定装置にセットし、単電池を構成した。前記単電池の燃料極に水素ガスを、空気極に空気を流し、電池温度を80℃、燃料利用率を90%、空気利用率を30%に設定し、水素ガスは75℃、空気は65℃の露点になるようにガスを加湿した。得られた電池の電流-電圧特性を図2に示す。

#### 【0027】

##### 《比較例1～3》

ND-1溶液にカーボンペーパーを浸漬・焼成する方法により、カーボンペーパー面内のフッ素系樹脂添加量が一様となるようにカーボンペーパーの撥水処理を行った。ND-1溶液の希釈度を調整することにより、カーボンペーパーに対するフッ素系樹脂添加量がそれぞれ0重量%（未処理）、25重量%、50重量%のものを作成した。これら3種類の撥水処理を施したカーボンペーパーを用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた電池の電流-電圧特性を図2に示す。

#### 【0028】

図2は、カーボンペーパー面内のフッ素系樹脂添加量が一様である3種のいずれの電池と比べても、カーボンペーパー面内のフッ素系樹脂添加量をガスの流路の入口から出口にかけて連続的に増加させた電池の特性の方が優れていることを示している。このことは、単にフッ素系樹脂の総添加量を変化させるだけではなく、カーボンペーパー面内のフッ素系樹脂添加量に連続的な傾斜を設けることが電池の特性の向上に有効であることを示している。ここではカーボンペーパー面内のフッ素系樹脂添加量を0~50重量%の範囲で変化させたが、電池の作動条件に合わせてこの添加量を変化させた場合にも、ガスの流路の入口から出口にかけて連続的にフッ素系樹脂添加量が増加していれば同様の効果が認められた。

### 【0029】

#### 《実施例2》

図3に示すようなスプレー塗工装置にND-1溶液、導電性微粒子の分散液であるカーボン分散液およびカーボンペーパーを配置し、カーボンペーパー上に導電性微粒子層であるカーボン層を作成した。ND-1溶液を容器6に、カーボン分散液を容器7に入れ、それぞれ攪拌羽根にて常時攪拌した。容器6中のND-1溶液はポンプ8を用いてスプレーノズル9に、容器7中のカーボン分散液はポンプ10を用いてスプレーノズル11にそれぞれ圧入し、使用されなかったND-1溶液、カーボン分散液は容器に循環回収した。スプレーノズル9および11は、ごく近傍に設置されており、それぞれ2個のアクチュエーターにより任意の速度で2次元的に走査することが可能である。

### 【0030】

カーボンペーパー上には60mm角にカットしたマスキング用の枠12を配置した。この上をスプレーノズル9および11がND-1溶液、カーボン分散液を微粒子化しながら移動する。その際、単電池を組んだ際のガスの流路の入口から出口に向けてスプレーノズル9は連続的に噴射量を増加させながら一定の速度で移動させ、スプレーノズル11は一定の噴射量で同じ速度で移動させた。ガスの流路の入口から出口にかけて、カーボンペーパー上に添加されたカーボン量が1.5~2.5mg/cm<sup>2</sup>で、フッ素系樹脂添加量/カーボン量が0.25~1.0(重量比)の範囲で連続的に増加するように噴射量を調整した。この後、残

留している溶剤や界面活性剤などを除去するために焼成を行った。この処理を施したカーボンペーパーを用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた電池の電流-電圧特性を図4に示す。

## 【0031】

## 《比較例4～6》

フッ素系樹脂量/カーボン量が0.25、0.5、1.0(重量比)の分散液を調製し、実施例1で用いたスプレー塗工装置でカーボン量が1.5～2.5mg/cm<sup>2</sup>になるようにカーボンペーパー上に一様に塗布した。これら3種類のカーボン層を形成したカーボンペーパーを用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた電池の電流-電圧特性を図4に示す。

## 【0032】

図4は、カーボン層のフッ素系樹脂添加量が一様である3種のいずれの電池と比べても、カーボン層のフッ素系樹脂添加量をガスの流路の入口から出口にかけて連続的に増加させた電池の特性の方が優れていることを示している。このことは、単にカーボン層中のフッ素系樹脂の総添加量を変化させるだけではなく、カーボン層のフッ素系樹脂添加量にガスの流路の入口から出口にかけて連続的な傾斜を設けることが電池の特性の向上に有効であることを示している。

## 【0033】

ここではフッ素系樹脂添加量/カーボン量を0.25～1.0(重量比)の範囲で連続的に傾斜させたが、電池の作動条件に合わせてこの比率を変化させた場合にも、ガスの流路の入口から出口にかけて連続的に前記比率が増加していれば同様の効果が認められた。

## 【0034】

## 【発明の効果】

本発明によれば、ガスの流路の入口から出口にかけて、またはガスの拡散方向に多孔質触媒層、多孔質導電性電極基材または導電性微粒子層の撥水性に連続的な傾斜をもたせることにより、電極の保水性が向上し、乾燥が緩和され、電流分布が均一化されて、さらに高い性能の電池が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の高分子電解質型燃料電池を製造する際に用いるスプレー塗工装置の一例を示す図である。

【図2】

実施例1および比較例1～3で製造した単電池の電流－電圧特性を示す図である。

【図3】

本発明の高分子電解質型燃料電池を製造する際に用いるスプレー塗工装置の一例を示す図である。

【図4】

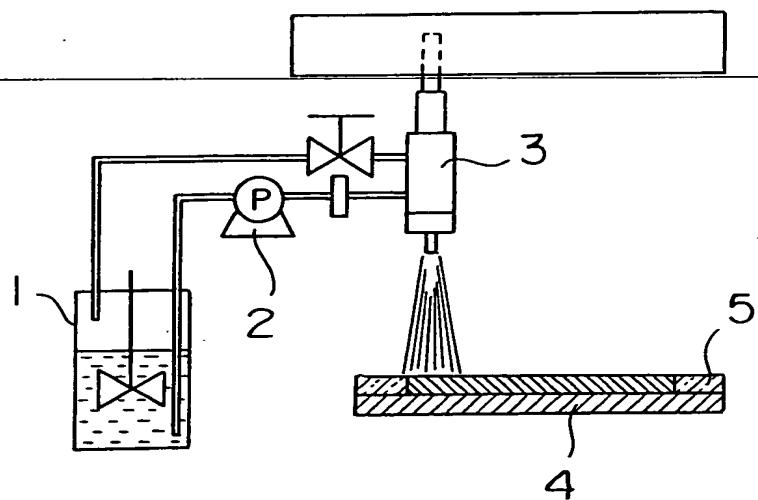
実施例2および比較例4～6で製造した単電池の電流－電圧特性を示す図である。

【符号の説明】

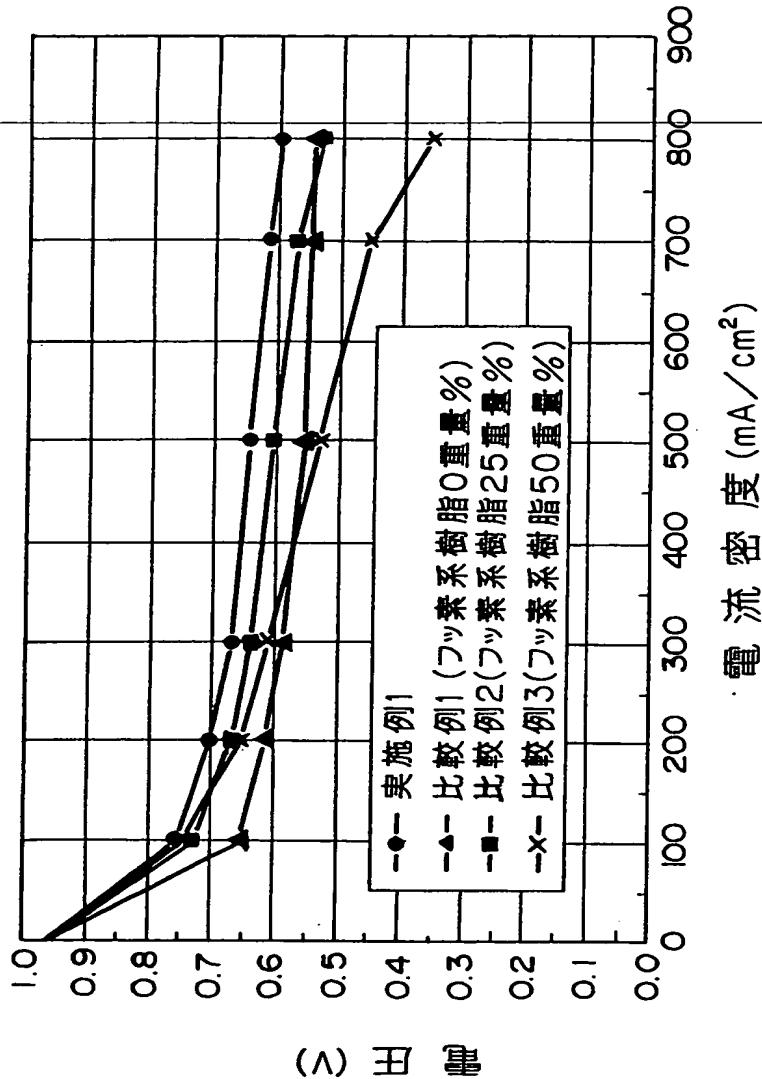
- 1、6、7 容器
- 2、8、10 ポンプ
- 3、9、11 スプレーノズル
- 4 カーボンペーパー
- 5、12 マスキング用の枠

【書類名】 図面

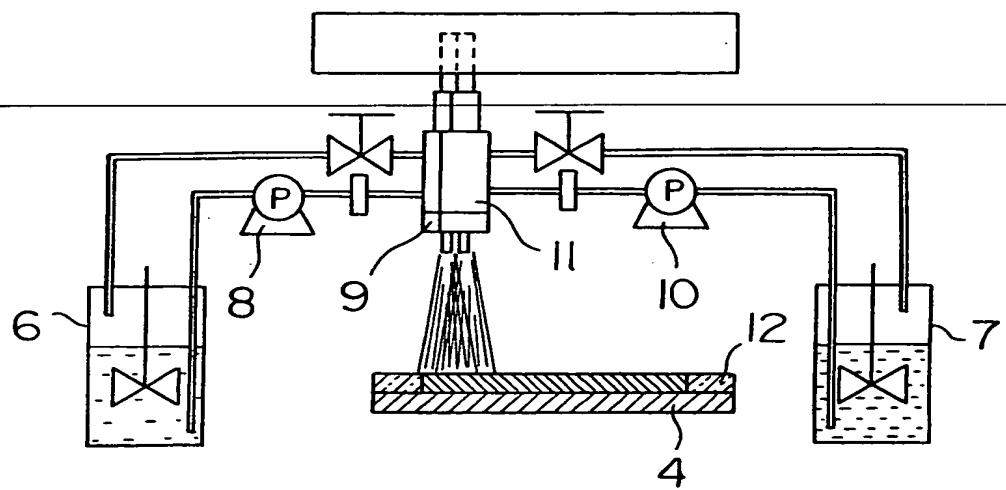
【図1】



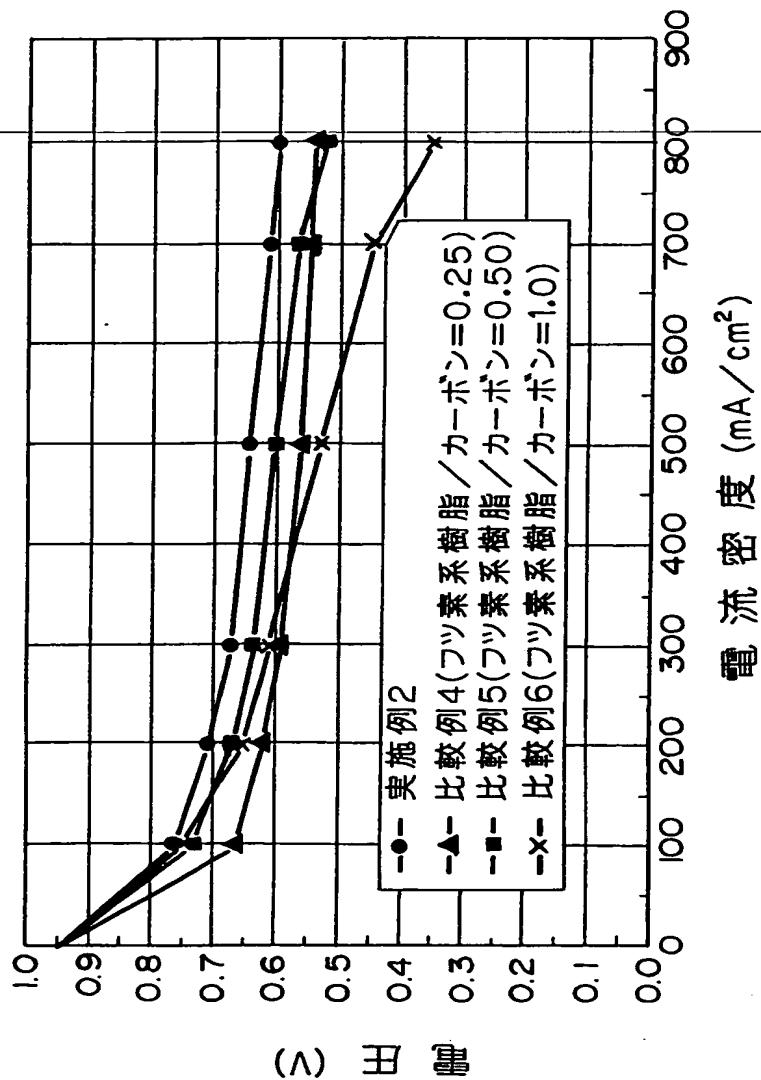
## 【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保水性が良好で電流分布が均一化された電極を備えた高性能の高分子電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質触媒層および多孔質導電性電極基材、もしくは多孔質触媒層、多孔質導電性電極基材および導電性微粒子層からなり、前記多孔質触媒層、前記多孔質導電性電極基材または前記導電性微粒子層の撥水性が、ガスの流路の入口から出口にかけて、または高分子電解質膜から多孔質導電性電極基材に向かう方向に連続的に増加している高分子電解質型燃料電池。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第242133号
受付番号	59900833136
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 8月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 8月27日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社

